PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-049179

(43)Date of publication of application: 20.02.2001

(51)Int.CI.

C09D183/04 C09D171/02 H01L 21/312 H01L 21/316

(21)Application number: 11-177703

(71)Applicant:

JSR CORP

(22)Date of filing:

24.06.1999

(72)Inventor:

KUROSAWA TAKAHIKO

KONNO KEIJI HAYASHI EIJI SHIODA ATSUSHI YAMADA KINJI **GOTO KOHEI**

(30)Priority

Priority number: 11153449

Priority date: 01.06.1999

Priority country: JP

(54) FILM-FORMING COMPOSITION, FORMATION OF FILM AND LOW- DENSITY FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-forming composition capable of imparting a low density film excellent in dielectric constant characteristics and water absorbency characteristics and useful as an interlayer insulating film in semiconductor elements, etc., being an uniform coating film and excellent in CMP resistance, and also excellent in storage stability.

SOLUTION: This film-forming composition comprises (A) silane compounds composed of at least one kind selected from the group consisting of R2R3Si(OR1)2, R2Si(OR1)3, and Si(OR1)4, and R2s(R1O)3-sSiRSi(OR1)3-tR2t (wherein R1 to R3 are each a monovalent organic group; R is a divalent organic group; s and t are each an integer of 0-1) or its hydrolyzate and/or condensation product, (B) a polyether represented by the general formula PEOn-R' (wherein PEO is a polyethylene oxide unit; R' is a 5-30C monovalent organic group; n is an integer of 5-50) and (C) at least one kind selected from the group consisting of an alcohol-based solvent, a ketone-based solvent, an amide-based solvent and an ester-based solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49179

(P2001-49179A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51) Int.Cl.	7 188	別記号 FI		テーマコート*(参考)
C09D	183/04	C 0 9 I	183/04	4J038
	171/02		171/02	5F058
H01L	21/312	H011	_ 21/312 C	
	21/316		21/316 G	

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平11-177703	(71) 出願人	000004178
			ジェイエスアール株式会社
(22)出顧日	平成11年6月24日(1999.6.24)		東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72)発明者	黒澤 孝彦
(31)優先権主張番号	特願平11-153449		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
(32)優先日	平成11年6月1日(1999.6.1)	·	エスアール株式会社内
(33)優先權主張国	日本 (JP)	(72)発明者	今野 圭二
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
*			エスアール株式会社内
		(74)代理人	100085224
			弁理士 白井 重隆
		1.	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度化膜

(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有 用な、誘電率特性、吸水性特性に優れ、途膜が均一で、 さらにCMP耐性に優れた低密度化膜が得られ、しかも 貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物を提供すること。 【解決手段】 R² R³ S i (OR¹) 2 、R² S i (OR¹) 3 およびSi (OR¹) 4 の群から選ばれた 少なくとも1種と、R2s (R1O)3-s SiRSi (OR^1) 3-t R^2 t $(R^1 \sim R^3$ は同一でも異なってい てもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を 示し、s および t は 0 ~ 1 の整数である)、とを含有す るシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮 合物、(B) 一般式PEOn-R'(ただし、PEOは ポリエチレンオキサイド単位、R' は炭素数5~30の 1価の有機基、nは5~50の整数を示す)で表される ポリエーテル、ならびに(C)アルコール系容媒、ケト ン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から 選ばれた少なくとも1種の溶媒、を含有する膜形成用組 成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物、(A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物および (A-3) 下記一般式 (3) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種と、(A-4) 下記一般式 (4) で表される化合物、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、

 $R^{2} R^{3} Si (OR^{1}), \cdots (1)$ $R^{2} Si (OR^{1}), \cdots (2)$ $Si (OR^{1}), \cdots (3)$ $R^{3} Si (R^{1} O)_{1-1} Si RSi (OR^{1})_{1-1} R^{2}, \cdots (4)$

 $(R^1 \sim R^3$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ 1 価の有機基、R は 2 価の有機基を示し、s および t は $0 \sim 1$ の整数である。)

(B) 一般式PEOn-R' (ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、<math>R' は炭素数 $5\sim30$ の1 価の有機基、nは $5\sim50$ の整数を示す)で表されるポリエーテル、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒 20 およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、(A-4)成分が(A-1)成分、(A-2)成分、(A-3)成分および(A-4)成分の総量に対して5~50重量%であり、かつ[(A-1)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]、

〔(A-3)成分の重量〕<〔(A-2)成分の重量〕、である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (C) 溶媒が、アルコール系溶媒および 30 /またはケトン系溶媒である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1~3いずれか1項記載の膜形成 用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜 の形成方法。

【請求項5】 請求項1~3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1~3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項7】 請求項4~6いずれか1項記載の膜の形成方法によって得られる低密度化膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に 関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶 50 緑膜材料として、誘電率特性、吸水率特性に優れ、CM P耐性が良好で、強膜均一性に優れた強膜が形成可能 で、しかも貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物に関す る。

[0002]

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのきらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不充分である。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、膜厚均一性に優れた塗膜が形成可能で、誘電率特性、吸水率特性に優れ、またCMP耐性が良好で、しかも貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物を提供することを目的とする。

[0005]

40

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (A-1)下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」ともいう)、(A-2)下記一般式(2)で表される化合物(以下「化合物(2)」ともいう)および(A-3)下記一般式(3)で表される化合物(以下「化合物(3)」ともいう)の群から選ばれた少なくとも1種と、(A-4)下記一般式(4)で表される化合物(以下「化合物(4)」ともいう)、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物



(以下、それぞれ、「(A-1)成分」、「(A-2) 成分」、(A-3)成分」、「(A-4)成分」ともい う)、 R² R³ Si (OR¹)。・・・・(1) R² Si (OR¹)。・・・・(2) Si (OR¹)。・・・・(3) R³ S (R¹ O)。SiRSi (OR¹)。R²。

 $(R^1 \sim R^3$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ 1 価の有機基、Rは 2 価の有機基を示し、s および t は 10 0 \sim 1 の整数である。)

(B) 一般式PEOn-R' (ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、R' は炭素数5~30の1価の有機基、nは5~50の整数を示す) で表されるポリエーテル、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒 およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種 の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関 する。ここで、(A) 成分中、各成分を完全加水分解縮 合物に換算したときに、(A-4)成分は、(A-1) 成分、(A-2)成分、(A-3)成分および(A-4) 成分の総量に対して5~50重量%であり、かつ 〔(A-1)成分の重量〕< [(A-2)成分の重 量〕、〔(A-3) 成分の重量〕<〔(A-2) 成分の 重量〕、であることが好ましい。また、(C)溶媒とし て、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒を用 いると、得られる組成物の貯蔵安定性に優れる。次に、 本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱す ることを特徴とする膜の形成方法に関する。ここで、上 記膜の形成方法としては、①上記膜形成用組成物を基板 に塗布し、(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して (A) 成分を一部硬化させ、次いで上記 (B) 成分の分 解温度以上の温度で加熱を行い硬化させるか、②上記膜 形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度以 上の温度で加熱を行い硬化させることが好ましい。次 に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる低密 度化膜に関する。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、(A)成分〔化合物(1)~(4)、そ 40の加水分解物および/またはその縮合物〕を、また多孔質を形成する材料として特定の(B)ポリエーテルを用い、(A)~(B)成分の溶剤として(C)溶媒を用いる。かくて、(A)~(C)成分を含有する本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、この組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、そして加熱により、(B)ポリエーテルおよび(C)溶媒の除去と、(A)成分の熱重縮合を行なうと、(A)成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、(B)ポリエーテルが分解・除去される 50

ことにより、微細孔が形成される。得られる膜は、途膜 均一性に優れ、多孔質の低密度膜であり、CMP耐性に 優れ、誘電率が低く、低吸水性のため電気的特性の安定 性に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができる。 【0007】ここで、(A)成分における上記加水分解 物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)~ (4) に含まれるR¹ O-基すべてが加水分解されてい る必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されている もの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、 これらの混合物であってもよい。また、(A)成分にお ける上記縮合物は、(A)成分を構成する化合物 (1) ~ (4) の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si 結合を形成したものであるが、本発明では、シ ラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一 部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっ ているものの混合物などをも包含した概念である。 【0008】以下、本発明に用いられる(A)~(C) 成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調 製方法などについて詳述する。

【0009】<u>(A)成分</u>

(A) 成分は、4~6個のR1 O-基を有する化合物 (4) から構成される(A-4) 成分を必須成分として 使用し、これに (A-1)、 (A-2) および/または (A-3)を併用する。本発明において、(A-4)成 分を用いることにより、特にCMP耐性が良好となる。 上記一般式(1)~(4)において、 R^1 ~ R^3 は、同 一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基をで ある。この1価の有機基としては、アルキル基、アリー ル基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができ る。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは 炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、 分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子など に置換されていてもよい。一般式 (1)~(4) におい て、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メ チルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル 基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げ ることができる。

【0010】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジェトキシシラン、ジメチルージーロープロポキシシラン、ジメチルージーローブトキシシラン、ジメチルージーローブトキシシラン、ジメチルージーローブトキシシラン、ジェチルジフェノキシシラン、ジェチルジストキシシラン、ジェチルジェトキシシラン、ジェチルージーロープロポキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジェチルージーローブトキシシラン、ジー



n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエ トキシシラン、ジーnープロピルージーnープロポキシ シラン、ジーnープロピルージーisoープロポキシシ ラン、ジーnープロピルージーnーブトキシシラン、ジ -n-プロピルージーsec-ブトキシシラン、ジーn ープロピルージーtertーブトキシシラン、ジーnー プロピルージーフェノキシシラン、ジーisoープロピ ルジメトキシシラン、ジーiso-プロピルジエトキシ シラン、ジーisoープロピルージーnープロポキシシ ラン、ジーisoープロピルージーisoープロポキシ 10 シラン、ジーisoープロピルージーnーブトキシシラ ン、ジーisoープロピルージーsecープトキシシラ ン、ジーisoープロピルージーtertープトキシシ ラン、ジーisoープロピルージーフェノキシシラン、 ジーnープチルジメトキシシラン、ジーnープチルジェ トキシシラン、ジーnープチルージーnープロポキシシ ラン、ジーnープチルージーisoープロポキシシラ ン、ジーnーブチルージーnーブトキシシラン、ジーn ープチルージーsecーブトキシシラン、ジーnープチ ルージーtertーブトキシシラン、ジーnーブチルー 20 ジーフェノキシシラン、ジーsecーブチルジメトキシ シラン、ジーsecーブチルジエトキシシラン、ジーs e c ープチルージーn ープロポキシシラン、ジーsec ープチルージーisoープロポキシシラン、ジーsec ープチルージーnープトキシシラン、ジーsecープチ ルージーsecーブトキシシラン、ジーsecーブチル ージーtertーブトキシシラン、ジーsecーブチル ージーフェノキシシラン、ジーtertープチルジメト キシシラン、ジーtertープチルジエトキシシラン、 ジーtertーブチルージーnープロポキシシラン、ジ 30 - tertーブチルージーisoープロポキシシラン、 ジーtertープチルージーnープトキシシラン、ジー tertーブチルージーsecープトキシシラン、ジー tertープチルージーtertープトキシシラン、ジ -tert-ブチルージーフェノキシシラン、ジフェニ ルジメトキシシラン、ジフェニルージーエトキシシラ ン、ジフェニルージーnープロポキシシラン、ジフェニ ルージーisoープロポキシシラン、ジフェニルージー nープトキシシラン、ジフェニルージーsecープトキ シシラン、ジフェニルージーtertープトキシシラ ン、ジフェニルジフェノキシシランなどが挙げられる。 【0011】また、一般式(2)で表される化合物の具 体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリ エトキシシラン、メチルトリーnープロポキシシラン、 メチルトリーiso-プロポキシシラン、メチルトリー n-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシ ラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチル トリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エ チルトリエトキシシラン、エチルトリーnープロポキシ シラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチ 50

ルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブ トキシシラン、エチルトリーtertープトキシシラ ン、エチルトリフェノキシシラン、nープロピルトリメ トキシシラン、nープロピルトリエトキシシラン、nー プロピルトリーロープロポキシシラン、ロープロピルト リーiso-プロポキシシラン、n-プロピルトリーn ープトキシシラン、nープロピルトリーsecープトキ シシラン、nープロピルトリーtertープトキシシラ ン、nープロピルトリフェノキシシラン、iープロピル トリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラ ン、iープロピルトリーnープロポキシシラン、iープ ロピルトリーisoープロポキシシラン、iープロピル トリーnープトキシシラン、iープロピルトリーsec ープトキシシラン、iープロピルトリーtertーブト キシシラン、iープロピルトリフェノキシシラン、nー ブチルトリメトキシシラン、nープチルトリエトキシシ ラン、nープチルトリーnープロポキシシラン、nープ チルトリーisoープロポキシシラン、nープチルトリ -n-プトキシシラン、n-プチルトリーsec-プト キシシラン、nープチルトリーtertープトキシシラ ン、nープチルトリフェノキシシラン、secープチル トリメトキシシラン、secーブチルートリエトキシシ ラン、secーブチルートリーnープロポキシシラン、 secーブチルートリーisoープロポキシシラン、s e cープチルートリーnープトキシシラン、secーブ チルートリーsecープトキシシラン、secープチル ートリーteェtープトキシシラン、secープチルー トリフェノキシシラン、tープチルトリメトキシシラ ン、tープチルトリエトキシシラン、tープチルトリー nープロポキシシラン、tープチルトリーisoープロ ポキシシラン、tーブチルトリーnーブトキシシラン、 tープチルトリー s e cープトキシシラン、 tープチル トリーtertープトキシシラン、tープチルトリフェ ノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニル トリエトキシシラン、フェニルトリーnープロポキシシ ラン、フェニルトリーisoープロポキシシラン、フェ ニルトリーカープトキシシラン、フェニルトリーsec ープトキシシラン、フェニルトリーtert-プトキシ シラン、フェニルトリフェノキシシランなどのほか、ビ ニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 y-アミノプロピルトリメトキシシラン、y-アミノブ ロピルトリエトキシシラン、γーグリシドキシプロピル トリメトキシシラン、ャーグリシドキシプロピルトリエ トキシシラン、ャートリフロロプロピルトリメトキシシ ラン、ャートリフロロプロピルトリエトキシシランなど が挙げられる。

【0012】さらに、一般式(3)で表される化合物の 具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキ シシラン、テトラーnープロポキシシラン、テトラーi soープロポキシシラン、テトラーnーブトキシラン、

8

テトラーsecーブトキシシラン、テトラーtertーブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(1)~(3)のうち、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラーiso一プロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーnープロポキシシラン、メチルトリーiso一プロポキシシラン、フェニルトリストキシシラン、ジメチルトリントキシシラン、ジメチルジストキシシラン、ジスチルジストキシシラン、ジフェニルジストキシシラン、ジフェニルジストキシシラン、メチルトリストキシシラン、メチルトリストキシシラン、メチルトリストキシシラン、メチルトリストキシシラン、ジスチルジストキシシラン、ジスチルジストキシシラン、ジスチルジストキシシラン、ジスチルジストキシシランである。これらの化合物(1)~

(3) は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0014】一方、上記一般式(4)において、Rは、2価の有機基を示し、sおよびtは0~1の整数を示す。ここで、上記一般式(4)において、2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基などを挙げることができる。ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~2であり、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、一般式(4)において、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基などを挙げることができる。

【0015】一般式(4)で表される化合物の具体例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(ト 30 リエトキシシリル)メタン、ビス(トリーロープロポキシシリル)メタン、ビス(トリーロープトキシシリル)メタン、ビス(トリーロープトキシシリル)メタン、ビス(トリーロープトキシシリル)メタン、ビス(トリーロープトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン類;

【0016】1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリーn-プロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリーi-プロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリーn-プトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリーsec-プトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリーt-プトキシシリル)エタンなどの1,2-ビス(トリアルコキシシリル)エタンなどの1,2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン類;【0017】1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシンリル)メタン、1-(ジーn-プロポキシメチルシリル)-1-(トリーn-プロポキシシリル)メタン、1-(ジーi-プロポキシシリル)メタン、1-(ジーi-プロポキシシリル)メタン、1-(ジーi-プロポキシシリン)-1-(トリーi-プロポキシシリ

ル) メタン、1-(ジ-n-プトキシメチルシリル)-1-(トリーn-プトキシシリル) メタン、1-(ジ-sec-プトキシメチルシリル)-1-(トリーsec-プトキシシリル) メタン、1-(ジ-t-プトキシメチルシリル)-1-(トリーt-プトキシシリル) メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシシリル) メタン類;

【0018】 1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル) エタン、1-(ジエトキシメチルシリル) エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル) エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル) エタン、1-(ジ-i-プロポキシシリル) エタン、1-(ジ-i-プロポキシシリル) エタン、1-(ジ-n-プトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プトキシシリル) エタン、1-(ジ-sec-プトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-プトキシシリル) エタン、1-(ジ-t-プトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-プトキシメチルシリル)-2-(トリーナーブトキシシリル) エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシシリル) エタン類;

【0019】ピス(ジメトキシメチルシリル)メタン、 ビス (ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジ-n ープロポキシメチルシリル) メタン、ビス (ジーiープ ロポキシメチルシリル) メタン、ビス (ジーnープトキ シメチルシリル) メタン、ビス (ジーsecーブトキシ メチルシリル) メタン、ピス (ジーt-プトキシメチル シリル) メタンなどのビス (ジアルコキシメチルシリ ル) メタン類:1,2-ビス(ジメトキシメチルシリ ル) エタン、1、2-ビス (ジエトキシメチルシリル) エタン、1,2ービス(ジーnープロポキシメチルシリ ル) エタン、1, 2-ビス (ジーi-プロポキシメチル シリル) エタン、1, 2ーピス (ジーnープトキシメチ ルシリル) エタン、1、2-ビス (ジーsec-ブトキ シメチルシリル) エタン、1, 2-ピス (ジーtープト キシメチルシリル) エタンなどの1, 2-ビス (ジアル コキシメチルシリル) エタン類;

【0020】1,2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリーn-プロポキシシリル)ベンゼ ひ、1,2-ビス(トリーi-プロポキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリーn-ブトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリーsec-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリナーナージーリー)ベンゼン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーn-プロポキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーi-プロポキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーi-プロポキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーn-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーn-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーsec-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリーsec-ブトキシシリル)



ベンゼン、1、4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼ ン、1、4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、 1, 4ービス (トリーnープロポキシシリル) ベンゼ ン、1, 4-ビス (トリーi-プロポキシシリル) ベン ゼン、1,4ービス(トリーnープトキシシリル)ベン ゼン、1,4ーピス(トリーsecープトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリーtープトキシシリル) ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン 類;など挙げることができる。これらの化合物(4) は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。 【0021】上記化合物(4)中では、ビス(トリメト キシシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタ ンなどのビス (トリアルコキシシリル) メタン; 1, 2 ーピス (トリメトキシシリル) エタン、1, 2ーピス (トリエトキシシリル) エタンなどの1、2ービス(ト リアルコキシシリル) エタン: 1- (ジメトキシメチル シリル) -1- (トリメトキシシリル) メタン、1-(ジエトキシメチルシリル) -1- (トリエトキシシリ ル) メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル) -1-(トリアルコキシシリル)メタン;1-(ジメトキ 20 シメチルシリル) -2- (トリメトキシシリル) エタ ン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエト キシシリル) エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシ リル) -2- (トリアルコキシシリル) エタン: ビス (ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジエトキシ メチルシリル) メタンなどのピス (ジアルコキシメチル シリル) メタン; 1, 2-ビス (ジメトキシメチルシリ ル) エタン、1, 2-ビス (ジエトキシメチルシリル) エタンなどの1, 2-ビス (ジアルコキシメチルシリ ル) エタン: 1、2-ピス (トリメトキシシリル) ベン 30 ゼン、1, 2-ピス (トリエトキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3 ービス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1、4ービス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,4ーピス(トリ エトキシシリル) ベンゼンなどのビス (トリアルコキシ シリル) ベンゼン; が好ましく、特にビス (トリメトキ シシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタン などのビス (トリアルコキシシリル) メタン;1,2-ピス (トリメトキシシリル) エタン、1, 2ーピス (ト リエトキシシリル) エタンなどの1, 2-ビス (トリア 40 ルコキシシリル) エタンが好ましい。

【0022】上記(A)成分を構成する化合物(1)~(4)を加水分解、縮合させる際に、R¹Oーで表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、途膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。

()

【0023】(A)成分を構成する化合物(1)~

(4) を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用して もよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート 化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げる ことができる。

【0024】金属キレート化合物としては、例えば、ト リエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、ト リーn-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チ タン、トリーiープロポキシ・モノ(アセチルアセトナ ート) チタン、トリーnープトキシ・モノ (アセチルア セトナート) チタン、トリーsecープトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリー tープトキシ ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、ジエトキシ・ ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジーnープロポ キシ・ピス (アセチルアセトナート) チタン、ジーi-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ -n-プトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタ ン、ジーsecープトキシ・ビス(アセチルアセトナー ト) チタン、ジーtープトキシ・ビス (アセチルアセト ナート) チタン、モノエトキシ・トリス (アセチルアセ トナート) チタン、モノーnープロポキシ・トリス (ア セチルアセトナート) チタン、モノー i ープロポキシ・ トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノーローブ トキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ -sec-プトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノー t ープトキシ・トリス (アセチルアセト ナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテー ト) チタン、トリーn-プロポキシ・モノ (エチルアセ トアセテート) チタン、トリーiープロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリーnーブトキ シ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリーs e c ープトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタ ン、トリーtープトキシ・モノ(エチルアセトアセテー ト) チタン、ジエトキシ・ピス (エチルアセトアセテー ト) チタン、ジーnープロポキシ・ピス (エチルアセト アセテート) チタン、ジーi-プロポキシ・ビス (エチ ルアセトアセテート) チタン、ジーnープトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジーsecーブト キシ・ピス (エチルアセトアセテート) チタン、ジー t ープトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、 モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタ ン、モノーnープロポキシ・トリス (エチルアセトアセ テート) チタン、モノーi-プロポキシ・トリス (エチ ルアセトアセテート) チタン、モノーnーブトキシ・ト リス (エチルアセトアセテート) チタン、モノーsec ープトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタ ン、モノーtープトキシ・トリス(エチルアセトアセテ ート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチル 50 アセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナー

ト) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物:

【0025】トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナー ト) ジルコニウム、トリーnープロポキシ・モノ (アセ チルアセトナート) ジルコニウム、トリーiープロポキ シ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ -n-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコ ニウム、トリーsecープトキシ・モノ (アセチルアセ トナート)シルコニウム、トリーェーブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジーn-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウ ム、ジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセトナー ト) ジルコニウム、ジーnーブトキシ・ピス (アセチル アセトナート) ジルコニウム、ジーsecーブトキシ・ ピス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジーェー ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウ ム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジ ルコニウム、モノーnープロポキシ・トリス (アセチル 20 アセトナート) ジルコニウム、モノー i ープロポキシ・ トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノー n-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコ ニウム、モノーsecープトキシ・トリス (アセチルア セトナート) ジルコニウム、モノー t ープトキシ・トリ ス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ -n-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジ ルコニウム、トリーiープロポキシ・モノ (エチルアセ 30 トアセテート) ジルコニウム、トリーnープトキシ・モ ノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー s e c - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジル コニウム、トリー t ープトキシ・モノ (エチルアセトア セテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルア セトアセテート) ジルコニウム、ジーnープロポキシ・ ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジーi ープロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、ジーnープトキシ・ビス(エチルアセトアセテ ート)ジルコニウム、ジーsec-ブトキシ・ビス(エ チルアセトアセテート) ジルコニウム、ジーtープトキ シ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モ ノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、モノーnープロポキシ・トリス (エチルアセト アセテート) ジルコニウム、モノーiープロポキシ・ト リス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノー n-プトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジル コニウム、モノーsecープトキシ・トリス (エチルア セトアセテート) ジルコニウム、モノー t ープトキシ・ トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テト 50

ラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物; 【0026】トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム などのアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

【0027】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオ ン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン 酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレ イン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没 食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、 2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リ ノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、pートルエンスルホン酸、ベンゼンス ルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ 酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン 酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げ ることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝 酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。 【0028】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピ ロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリ ン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノ ールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノ ールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタ ノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシク ロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルア ンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができ る。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナ トリウム、水酸化カリウム、水酸化パリウム、水酸化カ ルシウムなどを挙げることができる。

【0029】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸を挙げることができる。有機酸としては、特に酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。触媒として、有機酸を用いると、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少なく好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。【0030】上記触媒の使用量は、化合物(1)~(4)のR¹〇一で表される基の総量1モルに対して、通常、0.0001~0.05モル、好ましくは0.0001~0.01モルである。

【0031】(A)成分が、化合物(1)~(4)の縮合物である場合には、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500~300,000、好ましくは、500~200,000、さらに好ましくは1,000~100,000程度である。

【0032】また、(A)成分中、各成分を完全加水分 解縮合物に換算したときに、(A-4)成分は、(A-1) 成分、(A-2) 成分、(A-3) 成分および (A 4)成分の総量に対して5~50重量%、好ましくは 5~45重量%、さらに好ましくは10~45重量%で あり、かつ [(A-1) 成分の重量] < [(A-2) 成 分の重量]、[(A-3)成分の重量] < [(A-2) 成分の重量〕である。(A-4)成分が5重量%未満で は、得られる塗膜の機械的強度が低下し、またCMP耐 性が不良となり、一方、50重量%を超えると、吸水性 10 が高くなり得られる途膜の電気的特性が低下する。ま た、〔(A-1)成分の重量] < [(A-2)成分の重 量〕、〔(A-3)成分の重量〕<〔(A-2)成分の 重量〕を満たさないと、得られる塗膜の機械的強度が劣 る。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、 化合物(1)~(4)のSiOR! 基が100%加水分 解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキ サン構造となったものをいう。

【0033】 (B) ポリエーテル

(B) ポリエーテルとしては、下記一般式 (5) で表さ 20 れるポリオキシエチレン系ポリマーである。 PEOn-R' (5)

(ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、R'は炭素数5~30の1価の有機基、nは5~50の整数を示す。)

【0034】この(B) ポリエーテルのさらに詳細な構造は、下記一般式(6)で表される。

 $R^4 - (CH_2 CH_2 O) n - R^5$ (6)

〔式中、R⁴ はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、トリアルコキシシリル基、(トリアルコキシ 30シリル)アルキル基を表し、この場合、アルコキシ基の 炭素数は5以下であり、R⁵ は炭素数5~30の1価の 有機基を表し、nは5~50の整数を示す。〕

【0035】上記一般式(6)において、R1として は、ヒドロキシル基、カルボキシル基メトキシ基、エト キシ基、プロポキシ基、トリメトキシシロキシ基、トリ エトキシシロキシ基、トリプロポキシシロキシ基、トリ メトキシシリルメトキシ基、トリエトキシシリルメトキ シ基、2ートリメトキシシリルエトキシ基、2ートリエ トキシシリルエトキシ基、3-トリメトキシシリルプロ 40 ポキシ基、3-トリエトキシシリルプロポキシ基などを 挙げることができ、好ましくはヒドロキシル基、メトキ シ基を挙げることができ、特に好ましくはヒドロキシル 基を挙げることができる。また、上記一般式 (6) にお いて、1価の有機基であるR5 としては、アルキル基、 アルキルフェニル基、アルコキシカルボニル基などを挙 げることができる。ここで、アルキル基としては、炭素 数5~30のアルキル基を挙げることができ、好ましく は直鎖アルキル基を挙げることができる。アルキルフェ ニル基としては、炭素数1~24のアルキル基を有する 50

フェニル基を挙げることができ、好ましくは直鎖アルキル基をパラ位に有するアルキル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、炭素数5~30のアルコキシカルボニル基を挙げることができ、好ましくは直鎖アルコキシカルボニル基を挙げることができる。

【0036】一般式(6)で表される(B) ポリエーテ ルの具体例としては、ポリエチレングリコールモノペン チルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエ ーテル、ポリエチレングリコールモノペプチルエーテ ル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポ リエチレングリコールモノノニルエーテル、ポリエチレ ングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリ コールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコ ールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコール モノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノペンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノヘプタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ イコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘニ コサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサ ニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニ ルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニ ルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタコサニ ルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニ ルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサニ ルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタゴサニ ルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニル エーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニ ルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエー テル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、ブ ロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエ トキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテ ル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシ シリルメチルエーテル、2ートリメトキシシリルエチル エーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3 ートリメトキシシリルプロピルエーテル、3ートリエト キシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコ ールアルキルエーテル誘導体:

【0037】ポリエチレングリコールモノーpーメチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーpーエチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーpープロピルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーpーブチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーpーペンチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーpーペプチルフェニルズーpーペプチルフェニ



ルエーテル、ポリエチレングリコールモノーpーオクチ ルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーp ーノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモ ノーローデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリ コールモノーp-ウンデカニルフェニルエーテル、ポリ エチレングリコールモノーpードデカニルフェニルエー テル、ポリエチレングリコールモノーpートリデカニル フェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノーp-テトラデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコ ールモノーpーペンタデカニルフェニルエーテル、ポリ エチレングリコールモノー p ーヘキサデカニルフェニル エーテル、ポリエチレングリコールモノーpーヘプタデ カニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ -p-オクタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレン グリコールモノーpーノナデカニルフェニルエーテル、 ポリエチレングリコールモノーpーイコサニルフェニル エーテル、ポリエチレングリコールモノーローヘニコサ ニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノー pードコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコ ールモノーpートリコサニルフェニルエーテル、ポリエ 20 チレングリコールモノーローテトラコサニルフェニルエ ーテルなどのポリエチレングリコールーローアルキルフ ェニルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエ ーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテ ル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリ ルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリ エトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリ ルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエー テル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレ 30 ングリコールーp-アルキルフェニルエーテル誘導体: 【0038】ポリエチレングリコールモノペンタン酸エ ステル、ポリエチレングリコールモノヘキサン酸エステ ル、ポリエチレングリコールモノヘプタン酸エステル、 ポリエチレングリコールモノオクタン酸エステル、ポリ エチレングリコールモノノナン酸エステル、ポリエチレ ングリコールモノデカン酸エステル、ポリエチレングリ コールモノウンデカン酸エステル、ポリエチレングリコ ールモノドデカン酸エステル、ポリエチレングリコール モノトリデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモ 40 ノテトラデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモ ノペンタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモ ノヘキサデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモ ノヘプタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモ ノオクタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモ ノノナデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノ イコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘニ コサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドコサ ン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリコサン 酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラコサン 50

酸エステル、ポリエチレングリコールモノベンタコサン 酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン 酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン 酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン 酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナコサン酸 エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン 酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エ ステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、 プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリ エトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテ ル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシ シリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチル エーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3 ートリメトキシシリルプロピルエーテル、3ートリエト キシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコ ールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができ る。

【0039】本発明において、上記(B) ポリエーテルを用いると、得られる途膜の密度が低くなり低誘電となるとともに、途膜の膜厚均一性が極めて良好となるため、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。

(B) ポリエーテルのポリスチレン換算の重量平均分子 量は、通常、300~3,000、好ましくは300~ 2,500である。

【0040】(B) ポリエーテルの使用量は、(A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重量部に対し、通常、1~80重量部、好ましくは5~65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。【0041】(C) 溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)ポリエーテルを、(C)アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒に溶解または分散してなる。

【0042】ここで、アルコール系溶媒としては、メタ ノール、エタノール、nープロパノール、iープロパノ ール、nープタノール、iーブタノール、secーブタ ノール、 t ープタノール、n ーペンタノール、 i ーペン タノール、2ーメチルブタノール、5 e c ーペンタノー ル、tーペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキ サノール、2-エチルプタノール、sec-ヘプタノー ル、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチル ヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアル コール、2,6-ジメチルヘブタノールー4、n-デカ ノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノ ニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、s e c ーヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘ キサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、

18

ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒: 【0043】エチレングリコール、1,2ープロピレン グリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジ オールー2, 4、2ーメチルペンタンジオールー2, 4、ヘキサンジオールー2、5、ヘブタンジオールー 2, 4、2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチ レングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレ ングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価ア ルコール系溶媒:エチレングリコールモノメチルエーテ ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン 10 グリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコール モノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシル エーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、 エチレングリコールモノー2-エチルブチルエーテル、 ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン グリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール・ モノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチ ルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテ ル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ レングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコ 20 ールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエ ーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、 ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多 価アルコール部分エーテル系溶媒;などを挙げることが できる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2 種以上を同時に使用してもよい。

【0044】これらのアルコール系容媒のうち、nープロパノール、iープロパノール、nーブタノール、iープタノール、iーブタノール、secーブタノール、tーブタノール、n 30ーペンタノール、iーペンタノール、2ーメチルブタノール、secーペンタノール、tーペンタノール、3ーメトキシブタノール、nーヘキサノール、2ーメチルペンタノール、secーヘキサノール、2ーエチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブロピルエーテル、プロピレングリコールモノブロピルエーテル、プロピレングリコールモノブテルエーテルなどが好ましい。

【0045】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチル エチルケトン、メチルー n ープロピルケトン、メチルー 40 n ープチルケトン、ジエチルケトン、メチルー i ープチ ルケトン、メチルー n ーペンチルケトン、エチルー n ー ブチルケトン、メチルー n ーヘキシルケトン、ジー i ー ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノ ン、2 ーヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4 ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノ ン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4 ーヘキサンジオン、2,4 ーヘブタンジオン、3,5 ーヘブタンジオン、2,4 ーオクタンジオン、3,5 ー オクタンジオン、2,4 ーノナンジオン、3,5 ー

ンジオン、5-メチルー2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー2, 4-ヘプタンジオンなどの $\beta-$ ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系容媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0046】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、Nーメチルホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、N, Nージエチルホルムアミド、Nーエチルアセトアミド、Nージメチルアセトアミド、Nーメチルアセトアミド、Nージメチルアセトアミド、Nーエチルアセトアミド、Nージエチルアセトアミド、Nーメチルプロピオンアミド、Nーメチルピロリドン、Nーホルミルピロリジン、Nーアセチルピペリジン、Nーアセチルピロリジンなどが挙げられる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0047】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボ ネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチ ル、酢酸メチル、酢酸エチル、γープチロラクトン、γ ーパレロラクトン、酢酸nープロピル、酢酸iープロピ ル、酢酸nープチル、酢酸iープチル、酢酸secープ チル、酢酸nーペンチル、酢酸secーペンチル、酢酸 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エ チルプチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、 酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 nーノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢 酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレ ングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリ コールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコール モノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノー nープチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメ チルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエ ーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテ ル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢 酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジ プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリ コール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エ チル、プロピオン酸 n ープチル、プロピオン酸 i ーアミ ル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジーnープチル、乳酸 メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミ ル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ エチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1 種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。以上の (C) 溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用す

ることができる。 【0048】なお、(C)溶媒として、アルコール系溶

【0048】なお、(C)溶媒として、アルコール系溶 媒および/またはケトン系溶媒を用いると、途布性が良 好でかつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ま





【0049】本発明の膜形成用組成物は、上記の (C)

溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(1) ~(4)を加水分解および/または縮合する際に、同様 の溶媒を使用することができる。

【0050】具体的には、(A)成分を構成する化合物

- (1)~(4)を溶解させた溶媒中に水または上記
- (C) 溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~10℃、好ましくは15~90℃である。

【0051】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30mμ、好ましくは10~20mμ、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカンルおよびイソプロパノールシリカンル; 触媒化成工業

- (株) 製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200;川研ファインケミカル
- (株) 製のアルミナクリアーソル、アルミナソル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることがで 30 きる

【0052】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、(C)溶媒中、(A)成分を構成する化合物(1)~(4)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、(A)成分を調製したのち、これに(B)ポリエーテルを添加すればよく、特に限定されない。

【0053】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①~④の方法などを挙げることができる。

- ① (A) 成分を構成する化合物 (1) ~ (4) 、および (C) 溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、(B) 成分を混合する方法。
- ②(A)成分を構成する化合物(1)~(4)および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、(B)成分を混合する方法。
- ③ (A) 成分を構成する化合物 (1) ~ (4)、(B) 成分および (C) 成分からなる混合物に、所定量の水を 50

加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

- ④ (A) 成分を構成する化合物 (1) ~ (4)、(B) 成分および (C) 成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なう方法。
- 【0054】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要で有れば、濃縮や上記
- (C) 溶媒による希釈によって行われる。また、本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、例えば、ガラス製密閉容器中、40℃で1ヶ月放置前後の塗布膜厚の変化を測定した場合、その変化率が10%以内である。

【0055】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO2ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0056】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5 μ m程度、2回塗りでは厚さ0.1~3 μ m程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20 μ mである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を、①上記(B)成分の分解退度未満の退度で加熱して

- (A) 成分を一部硬化させ、次いで上記(B) 成分の分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法、②上記(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させ、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。
- 【0057】また、上記の(A)成分の硬化速度と
- (B) 成分の分解速度を制御するため、必要に応じて、 段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰 囲気を選択することができる。通常、(B) 成分の分解 温度は、通常、200~400℃、好ましくは200~ 350℃であるので、途膜は最終的にはこの温度以上に 加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは 不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0058】このようにして得られる本発明の低密度化膜は、膜密度が、通常、 $0.35\sim1.2$ g/c m³、好ましくは $0.4\sim1.1$ g/c m³、さらに好ましく

は $0.5\sim1.0$ g/cm³ である。0.35 g/cm³ 未満では、盗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2 g/cm³ を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度の調整は、本発明における膜形成用組成物中の

(B) 成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0059】また、本発明の低密度化膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、たとえば、途膜を127℃、2.5 a tm、100%RH、の環境に1時間放置した場合、放置後の途膜のIRスペクトル観察からは途膜への水の 10 吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物中の(A-4)成分の含有量を本発明記載の範囲とすることで達成することができる。

【0060】さらに、本発明の低密度化膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6~1.2、好ましくは2.5~1.2、さらに好ましくは2.4~1.2である。この誘電率は、本発明の途膜形成用組成物中の

(B) 成分の含有量により調整することができる。

【0061】本発明の低密度化膜は、膜厚均一性が極めて良好な点に特徴を有する。例えば、本膜形成用組成物を8インチシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布後、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱して強膜を形成する。得られた膜の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser200)を用いて途膜面内で50点測定した場合、3 σ (σ :標準偏差)が2%未満であり、極めて膜厚均一性が良好で微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。この極めて良好な膜厚均一性は、本発明における(B)成分を用いることで達成できる。

【0062】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、途布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度、CMP耐性などに優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

[0063]

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0064】実施例1

(A) 成分の調製;メチルトリメトキシシラン243. 6g(完全加水分解縮合物換算:120.0g)、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン214.5g (完全加水分解縮合物換算:80.0g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチルーnーペンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0g (触媒/R¹ O基の総モル数=0.001mo1比)を水162.0g (Hz O/R¹ Oの総モル数=1.0mo1比)に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製;上記で得たポリシロキサンソル100g(固形分20g)に、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル(オキシエチレン繰り返し数=10)8.6gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた組成物および膜を、下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0065】膜形成用組成物の評価

1. 貯蔵安定性

本発明における膜形成用組成物80mlを容量100mlのガラス製ねじ口瓶に入れて密閉し、40℃オートクレーブ中で1ヶ月放置した。放置前後のサンブルを2500rpm、31秒のスピンコート条件で塗布し、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser200)にて測定し、その変化率([(放置後のサンブルの膜厚ー放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚)/放置前のサンブルの膜厚

〇: 膜厚変化率<10%

×:膜厚変化率≥10%

【0066】2. 膜厚均一性

膜形成用組成物を、84ンチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数2,500rpm、31秒の条件で塗布した。その後、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser200)を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の 3σ (σ : 標準偏差)を計算し、下記基準で評価した。

○:塗膜の3 g が2%未満

×: 塗膜の3 σ が 2 %以上

【0067】3. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パタ 50 ーンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サ ンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該途膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0068】4. 膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。

5. 弹性率

得られた膜を、ナノインデンターXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0069】6. 吸水性

得られた途膜を127℃、2.5 a t m、100%R H、の環境に1時間放置し、放置後の途膜のIRスペクトルを観察した。放置前の途膜のIRスペクトルと比較して、3,500 c m⁻¹ 付近のH2Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

〇:吸収無し

×:吸収有り

【0070】7. CMP耐性

得られた膜を、以下の条件で研磨した。

スラリー:シリカー過酸化水素系

研磨圧力:300g/cm²

研磨時間:60秒

評価は、以下の基準にて行った。

〇:変化なし

△:一部にはがれやキズがある。

×:全て剝がれる。

【0071】 実施例2

(A) 成分の調製;テトラメトキシシラン50.7g (完全加水分解縮合物換算:20.0g)、メチルトリメトキシシラン162.4g(完全加水分解縮合物換算:80.0g)、ジメチルジメトキシシラン32.4g(完全加水分解縮合物換算:20.0g)、1,2-ビス(トリエトキシシリル)メタン230.5g(完全加水分解縮合物換算:80.0g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル798.9gの混合溶液に、シュウ酸0.9g(触媒/R¹ O基の総モル数=0.001mo1比)を水171.3g(H2O/R¹ Oの総モル数=1.0mo1比)に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製;上記で得たポリシロキサンゾル100g (固形分20g)に、ポリエチレングリコールモノウン デカン酸エステル (オキシエチレン繰り返し数=10) 10.8gを添加し、得られた混合物を8インチシリコ ンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80 50 ℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0072】実施例3

(A) 成分の調製;テトラメトキシシシラン101.3 g(完全加水分解縮合物換算:40.0g)、メチルトリメトキシシラン203.0g(完全加水分解縮合物換算:100.0g)、1,2-ピス(トリエトキシシリル)エタン160.9g(完全加水分解縮合物換算:60.0g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル783.2g、ジーiープロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン(触媒/R¹ Oの総モル数=0.004mol比)の混合溶液に、水177.5g(H2 O/R¹ O基の総モル数=1.0mol比)を60℃加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製;上記で得たポリシロキサンゾル100g(固形分20g)に、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル(オキシエチレン繰り返し数=10)8.6gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0073】比較例1

実施例1において、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル(オキシエチレン繰り返し数=10)を使用しない以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に途布し加熱して、膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0074】比較例2

実施例1において、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチルーnーペンチルケトン239.7gを使用せず、代わりにテトラヒドロフラン799.0gを使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基盤に塗布し加熱して膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0075】比較例3

実施例1において、ポリエチレングリコールモノウンデ



カン酸エステル(オキシエチレン繰り返し数=10) 8.6gを使用せず、代わりにポリメチルメタクリレート樹脂(分子量20,000)を使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基盤に途布し加熱し て膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。 【0076】

26

【表1】

		ン加州し		我↓】 i--- -		
1	実施例					
 	1	2	3	•	2	3
貯蔵安定性	0	0	0.	0	 ×	0 I
 膜厚均性	0	0	0 1	0	 O	I
55年本	2. 4	2. 2	2. 4	3.0	2. 4	2. 5
~ 膜密度 (g/cm²)			1. 2	1. 7	1. 2	1. 3
 弾性率 (GPa)		3.9	4.31	9. 5	 4. 5	3. 9
	0	O I	I	I 0 I I	 × 	0
CMP耐性	0 I I	O I	0 I I	.O. I I	1 O 1	Δ

[0077]

【発明の効果】本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、得られる膜が均一であり、低密度、低誘電率、低吸水性

で、CMP耐性に優れた、膜形成用組成物を提供することができる。

フロントページの続き



(72)発明者 林 英治

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DF022 DL021 DL031 JC32

KA06 NA21 PA19 PB09

5F058 AA04 AA10 AC03 AF04 AG01

AHO1 AHO2 BAO7 BA20 BC05

BF46 BH01 BJ01 BJ02